

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 845 489 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

03.06.1998 Patentblatt 1998/23

(51) Int. Cl.⁶: **C08G 77/22**, C09D 183/08

(21) Anmeldenummer: **97119383.4**

(22) Anmeldetag: **06.11.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **27.11.1996 DE 19649183**

(71) Anmelder:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
80636 München (DE)**

(72) Erfinder:

- **Rose, Klaus, Dr.
97318 Kitzingen (DE)**
- **Amberg-Schwab, Sabine, Dr.
97250 Erlabrunn (DE)**

(74) Vertreter:

**Pfenning, Meinig & Partner
Mozartstrasse 17
80336 München (DE)**

(54) **Antistatikmittel, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Herstellung von antistatischen Beschichtungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein netzwerkartiges Antistatikmittel, welches mindestens ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat enthält, welches erhalten wurde durch hydrolytische (Teil)Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente. In das Netzwerk sind 1 bis 30 Mol-% weitere Verbindungen eingebaut, die ausgewählt sind aus einer hydrolytisch (teil)kondensierten Verbindung auf der Basis monomerer Verbindungen, die sich von Siliciumverbindungen ableiten, Aminen oder quartären Ammonium-Verbindungen und Salzen der Acrylsäure oder Methacrylsäure.

EP 0 845 489 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Antistatistikmittel zur Herstellung von antistatischen Beschichtungen und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Kunststoffe sind von Natur aus gute Isolatoren mit Oberflächenwiderständen $> 10^{14} \Omega$ und sie besitzen aufgrund ihres hohen spezifischen elektrischen Widerstandes die Eigenschaft, elektrische Ladungen an ihrer Oberfläche zu akkumulieren. Dies führt zu statischen Aufladungen, die besonders stark bei Reibbeanspruchung auftreten. Dies ist in der Regel unerwünscht, da dadurch z.B. Staubpartikel angezogen und an der Oberfläche festgehalten werden. Die Anwesenheit dieser Partikel führt einerseits zur Verschmutzung, andererseits, aufgrund der Schmiergelwirkung beim Reinigen, zu verkratzten Oberflächen. Man versucht deshalb seit langem, durch verschiedenste Maßnahmen die Aufladung der Oberfläche vorübergehend oder auf Dauer zu verhindern. Wird der Oberflächenwiderstand durch elektrisch leitfähige Stoffe auf einen Bereich von 10^6 bis $10^{11} \Omega$ erniedrigt, kann die elektrische Ladung kontrolliert abfließen (K.-H. Kocher, H.-U. ter Meer, H. Millauer, *Kunststoffe* 82 (1992) 575).

Um die unerwünschte Aufladung von Kunststoffen zu verhindern oder um eine rasche Entladung der Oberfläche zu bewirken, werden in der Praxis unterschiedliche Antistatika eingesetzt (Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage (1978), Bd. 15). Man unterscheidet dabei interne und externe Antistatika.

Interne Antistatika sind Bestandteil der Kunststoffrezeptur. Sie diffundieren nach einiger Zeit an die Kunststoffoberfläche und bilden dort einen antistatisch wirksamen Film, wobei jedoch die Gefahr des Ablösens und der Verminderung der Wirkung besteht. Es handelt sich in der Regel um hochmolekulare, langkettige Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z.B.

- mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Polyethylenglycole
- Ester aus langkettigen Fettsäuren und Polyalkoholen - Aminoalkohole des Typs $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NR}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

Der Wirkungsmechanismus dieser Gruppen beruht auf der Änderung der Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Polarisierbarkeit der Oberfläche.

Externe Antistatika werden aus wässriger oder alkoholischer Lösung mit einem Beschichtungsverfahren als Film auf die Oberfläche aufgebracht und sind somit sofort wirksam. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß die Schicht sehr leicht zu entfernen ist, und somit keine dauerhafte Wirkung erzielbar ist. Bei diesem Typ handelt es sich um ionische Verbindungen, wie z.B. quartäre Ammoniumsalze, Sulfonate oder Phosphate. Die ionische Struktur bewirkt eine Verringerung des Oberflächenwiderstandes durch Ionenleitfähigkeit. Hygroskopische Agenzien, wie z.B. Ammoniumsalze, bewirken die oberflächliche Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre, wobei die Leitfähigkeit des Wassers für den antistatischen Effekt verantwortlich ist.

Aus der DE 3435841 A1 ist die Verwendung von Ethersulfonaten als Antistatika bekannt. Dabei werden wasserlösliche Salze von Sulfonsäuren, wie sie bei der Sulfonierung von Alkenylalkylpolyglycolethern der Formel $\text{R}-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_x-\text{R}^1$ mit Schwefeltrioxid und nachfolgender Hydrolyse entstehen, als Antistatika für Kunststoffe, insbesondere für Polyamidfasern eingesetzt.

Bei Verwendung eines Antistatikmittels aus einem kationischen oder amphoteren oberflächenaktiven Agens können zwar unmittelbar nach der Behandlung ausgezeichnete antistatische Eigenschaften erzielt werden, die jedoch nicht lange beibehalten werden können. Wenn andererseits ein Antistatikmittel aus einem Urethanpolymeren oder -prepolymeren verwendet wird, können zwar die antistatischen Eigenschaften lange Zeit aufrecht erhalten werden, diese sind jedoch schlecht im Vergleich zu denjenigen des Antistatikmittels aus dem kationischen oder amphoteren oberflächenaktiven Agens.

Aus der DE 3719502 C2 ist ein Antistatikmittel bekannt, das als wesentliche Komponente ein kationisches und/oder amphoter, wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares und in der Wärme reaktives, blockiertes Urethanprepolymer enthält, das in seinem Molekül mindestens eine kationische Gruppe und/oder mindestens eine amphotere Gruppe sowie Isocyanat-Gruppen, die durch ein thermisch dissoziierbares Blockierungsmittel blockiert sind, aufweist. Dieses Antistatikmittel wird zur Behandlung von Fasern eingesetzt.

Aus der DE 3924200 A1 ist die Verwendung von sulfatierten Hydroxyalkyl-alkylpolyalkylenglycolethern der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{O}-(\text{A})_x-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OSO}_3\text{M})-\text{R}^1$ als Antistatika für synthetischerhaltige Textilfasermaterialien bekannt.

Polythiophene und deren Verwendung zur antistatischen Beschichtung von Kunststoff-Formteilen und Filmfolien auf der Basis von Cellulosetriacetat, Polyethylenterephthalat oder Polycarbonat, die als Unterlagen für fotografische - Filmunterlagen verwendet werden, sind aus der EP 0340512 und EP 0440957 bekannt. Ferner ist aus der DE 4211459 A1 die Herstellung einer Antistatiksicht für fotografische Materialien bekannt, bei der als antistatische Substanz ein Polythiophen verwendet wird, das durch oxidative Polymerisation des Thiophens mit mindestens 1.0 Mol Peroxysäuresalz/Mol Thiophen hergestellt wird.

Bereits aus der großen Zahl der für antistatische Zwecke vorgeschlagenen Verbindungen läßt sich erkennen, daß ein universelles, d.h. für alle Kunststoffe und Anwendungsgebiete gleichermaßen gut geeignetes Antistatikum bis heute

nicht gefunden werden konnte. Vielmehr zeigen die meisten der vorgeschlagenen Verbindungen an vielen Kunststoffen Schwächen, wie mangelnde Verträglichkeit, geringe Neigung zur Anreicherung an der Oberfläche, oder sie wirken nur unter bestimmten Bedingungen, wie etwa hoher relativer Feuchtigkeit. Andere wiederum können aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften oder ihrer Farbe nur beschränkt eingesetzt werden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Antistatikum für Kunststoffe zu finden, das einen breiten Anwendungsbereich abdeckt. Ziel der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein Antistatistikmittel zu schaffen, das verschiedensten Materialien antistatische Eigenschaften verleiht, die über einen langen Zeitraum hinweg aufrechterhalten werden können. Das Antistatistikmittel soll auf beliebige Oberflächen auf die unterschiedlichsten Kunststoffe aufgetragen werden können, es soll dort fest und dauerhaft haften und es soll nicht toxisch sein. Die Herstellung des Antistatistikmittels und die antistatische Ausrüstung der Kunststoffe soll einfach, kostengünstig und universell durchführbar sein.

Gelöst wird diese Aufgabe durch Antistatistikmittel mit folgenden Merkmalen:

- es enthält eines oder mehrere organisch modifizierte Kieselsäure(hetero)polykondensate;
- die Kieselsäure(hetero)polykondensate sind erhalten worden durch hydrolytische (Teil)Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels;
- 0 bis 35 Mol-% der hydrolytisch (teil)kondensierten Verbindungen, auf der Basis monomerer Verbindungen, leiten sich von Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel I ab,



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR'_2 ;
- Z = $R^2_2 N-(R^3-NR^2)_k-R^3$ -, $1/m A^{m\ominus} R^2_2 N^{\oplus}-R^3$ -, $(HO-R^3)_2 N-R^3$ -, $Cl-SO_2-R^3$ -, $(R^2O)_2 P(O)-R^3$ -, $1/m A^{m\ominus} (R^2N)_2 C=S^{\oplus}-R^3$ -, $3/n K^{n\oplus} (^{\ominus}OOC)_2 N-R^3-N(COO^{\ominus})-R^3$ -, $1/m A^{m\ominus} H_2C=C(R^2)-R^3-N^{\oplus}(R^2_2)-R^3$ - oder $1/m A^{m\ominus} H_2C=C(R^2)-CO-O-R^3-N^{\oplus}(R^2_2)-R^3$ - oder davon abgeleitete quartäre Ammoniumsalze;
- R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;
- R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
- R² = Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;
- R³ = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Aryl;
- A^{m⊖} = Anion mit der Ladungszahl m
- K^{n⊕} = Kation mit der Ladungszahl n
- a = 1, 2 oder 3;
- b = 1, 2 oder 3;
- a+b = 2, 3 oder 4;
- k = 0, 1, 2 oder 3;

- es enthält, auf der Basis monomerer Verbindungen und bezogen auf das Kieselsäure(hetero)polykondensat und die Verbindungen II und III, 0 bis 30 Mol-% einer oder mehrerer Verbindungen II, die Amine und/oder quartäre Ammonium-Verbindungen darstellen, und die jeweils einen oder mehrere organische Reste mit einer oder mehreren polymerisierbaren und/oder polyaddierbaren Gruppen tragen;
- es enthält, auf der Basis monomerer Verbindungen und bezogen auf das Kieselsäure(hetero)polykondensat und die Verbindungen II und III, 0 bis 30 Mol-% einer oder mehrerer Verbindungen III, die Salze der, gegebenenfalls substituierten, Acrylsäure und/oder der, gegebenenfalls substituierten, Methacrylsäure darstellen;
- die Summe der Verbindungen I, II und III beträgt, bezogen auf das Kieselsäure(hetero)polykondensat und die Verbindungen II und III, auf der Basis monomerer Verbindungen 1 bis 30 Mol-%.

Die Silane der Formel I und IV sind über die Reste X hydrolysierbar und das Silan der Formel IV ist über die Reste Y polymerisierbar. Über die hydrolysierbaren Gruppen wird ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut, während die im Rest Y enthaltenen C=C-Doppelbindungen bzw. Epoxid-Gruppen unter Aufbau eines organischen Netzwerkes einer Polymerisation bzw. Polyaddition unterzogen werden können. Die gegebenenfalls vorhandenen Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III können über ihre polymerisierbaren und/oder polyaddierbaren Gruppen ebenfalls in das organische Netzwerk eingebaut werden.

Das erfindungsgemäße Antistatistikmittel wird gegebenenfalls mit einem Lösungsmittel verdünnt, nach üblichen

Beschichtungsverfahren auf die antistatisch auszurüstende Oberfläche aufgetragen und getrocknet. Enthält das erfindungsgemäße Antistatistikmittel Verbindungen der allgemeinen Formel II oder III oder wurden Silane der allgemeinen Formel IV eingesetzt, so schließt sich dem Beschichtungsvorgang eine Härtung durch Polymerisation oder Polyaddition an.

Für die antistatische Wirkung der erfindungsgemäßen Antistatistikmittel sind die Verbindungen I, II und III verantwortlich. Diese werden über kovalente Bindungen fest in das organisch-anorganische Netzwerk eingebaut. Im Falle der Silane der Formel I erfolgt die Verankerung im anorganischen Netzwerk und, falls die Reste R und/oder Z über polymerisierbare oder polyaddierbare Gruppen verfügen, werden sie zusätzlich auch im organischen Netzwerk fixiert. Im Falle der Verbindungen II und III erfolgt die kovalente Einbindung in das organische Netzwerk. Die Summe der Anteile der Verbindungen I, II und III in der getrockneten bzw. gehärteten Antistatikbeschichtung liegt, auf der Basis monomerer Verbindungen, zwischen 1 und 30 Mol-%.

Die erfindungsgemäßen Antistatistikmittel bieten den großen Vorteil, daß sie zwar wie äußere Antistatika angewendet werden können, d.h. daß damit Oberflächen nachträglich mit einer Antistatikschiicht versehen werden können, daß sie aber die im Stand der Technik beobachteten Nachteile des Ausdiffundierens oder des Ablösens von der Oberfläche nicht zeigen. Durch die Einbindung der antistatisch wirksamen Substanzen in ein Kieselsäure(hetero)polykondensat und durch die ausgezeichnete Haftung von Kieselsäure(hetero)polykondensaten auf den unterschiedlichsten Kunststoffen wurde damit eine ausgezeichnete Haftung der antistatisch wirksamen Substanzen auf den verschiedensten Kunststoffoberflächen erreicht. Die antistatische Wirkung bleibt deutlich länger erhalten. Zusätzlich zeigen die erfindungsgemäßen Antistatistikmittel noch den großen Vorteil, daß mit ihnen Kunststoffoberflächen nicht nur antistatisch, sondern auch kratzfest ausgerüstet werden können.

Die Alkyl-Reste der allgemeinen Formeln I, IV und V sowie der Verbindungen II und III sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und vorzugsweise niedere Alkyl-Reste mit 1 bis 6, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

Die Alkenyl-Reste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und vorzugsweise niedere Alkenyl-Reste mit 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, wie z.B. Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

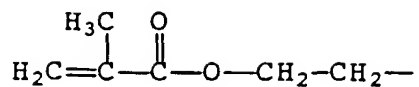
Bevorzugte Aryl-Reste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkyl- und Alkylenarylen-Reste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Aryl-Resten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy, SO_3H oder PO_4H_2 .

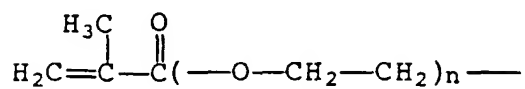
Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt.

Für $a \geq 2$ bzw. $b=2$ können die Reste X und R jeweils die selbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

Der Rest Y ist ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung und/oder mindestens einer Epoxidgruppe. Die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen können z.B. in Vinyl-, Allyl-, Acryl-, und/oder Methacrylgruppen vorhanden sein. Der Rest Y weist 2 bis 50, vorzugsweise 6 bis 30 Kohlenstoffatome auf, und ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele:

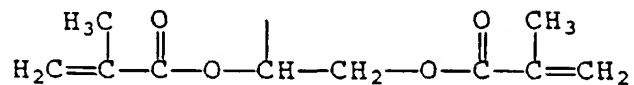


5

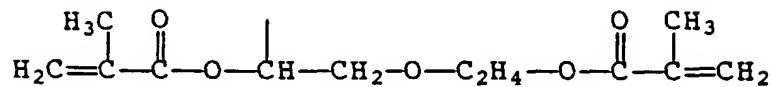


mit n = 1 bis 9

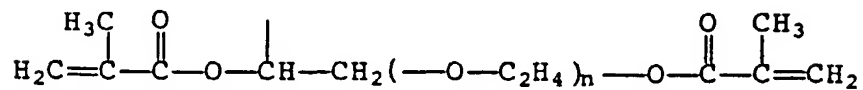
10



15



20



mit n = 2 - 9

25

30

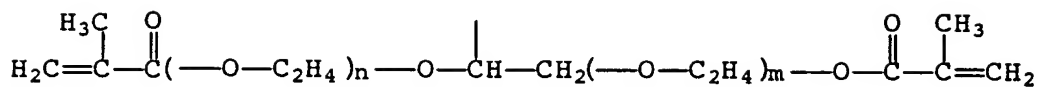
35

40

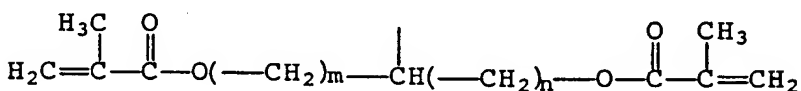
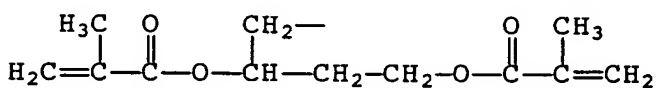
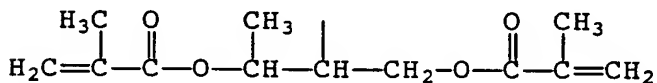
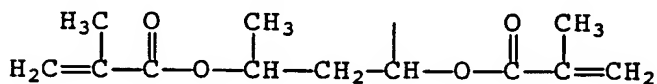
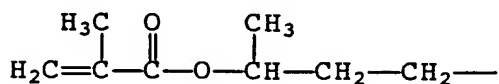
45

50

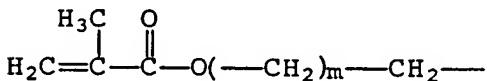
55



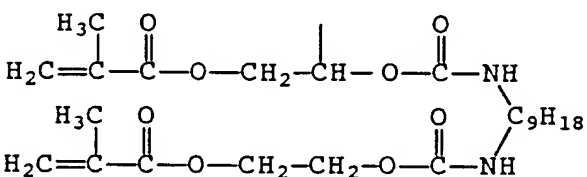
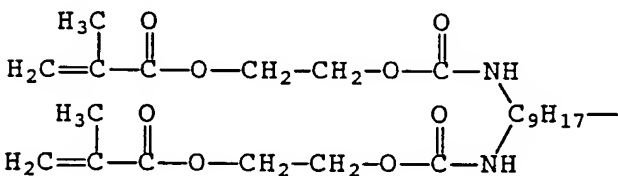
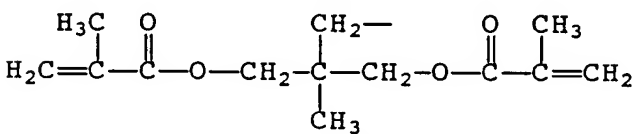
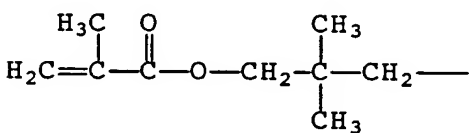
mit $m = 1 - 6$ und $n = 1 - 6$ und $m+n = 2 - 8$

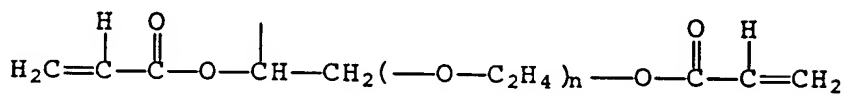
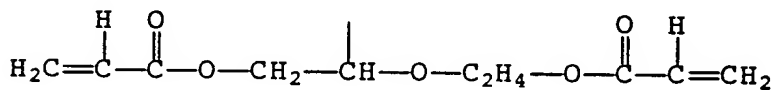
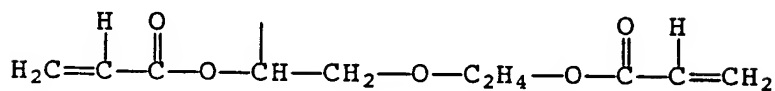
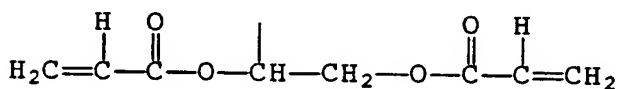
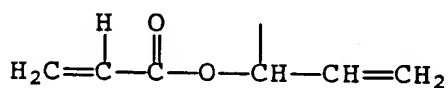
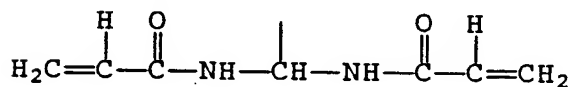
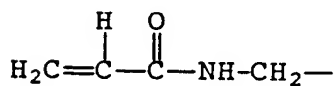
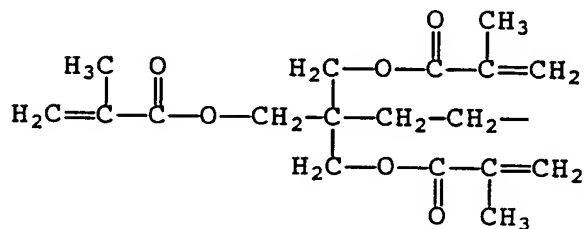
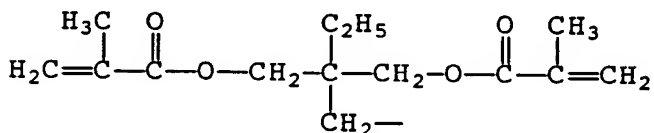
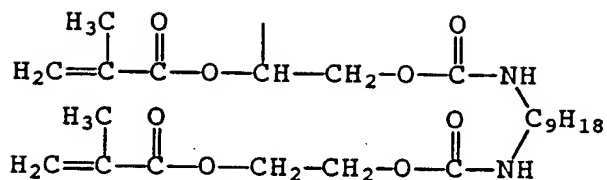
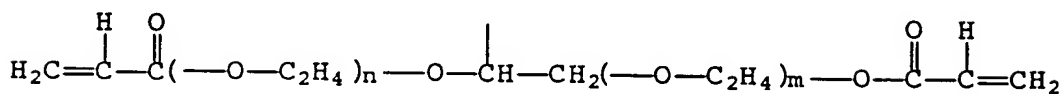


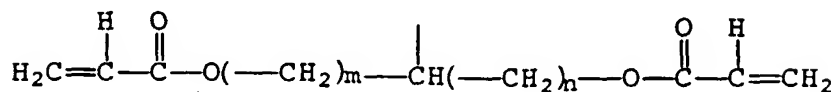
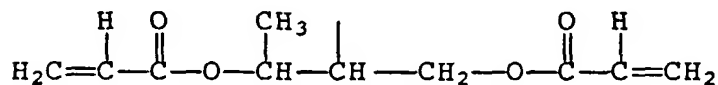
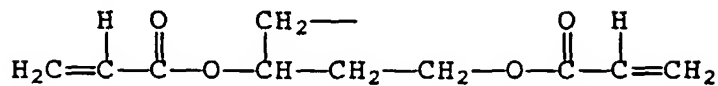
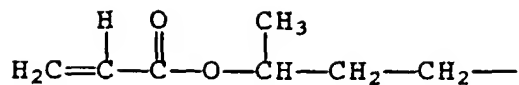
mit n und m gleich 0 bis 11 und $m+n = 0$ bis 11



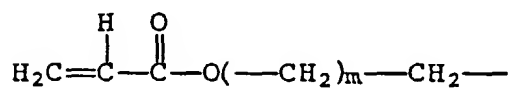
mit $m = 1 - 11$



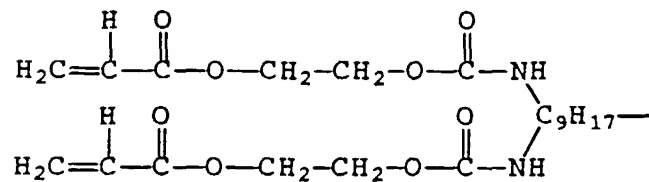
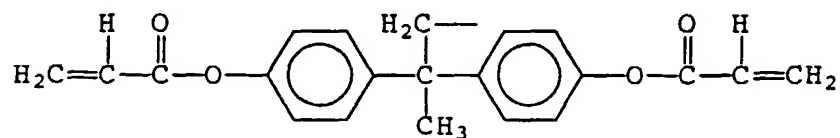
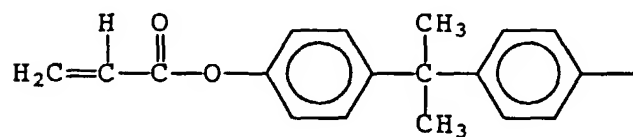
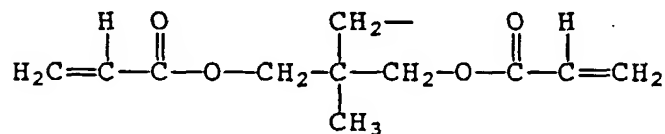
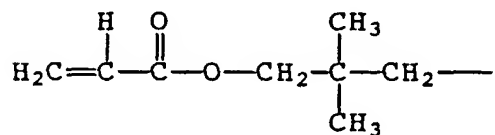
mit $n = 2 - 9$ mit $m = 1 - 6$ und $n = 1 - 6$ und $m+n = 2 - 8$

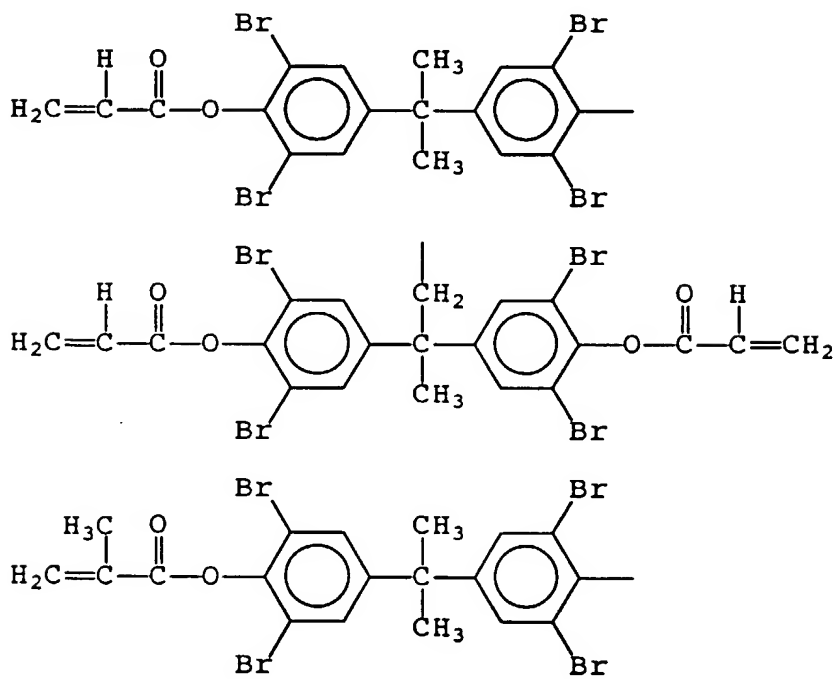
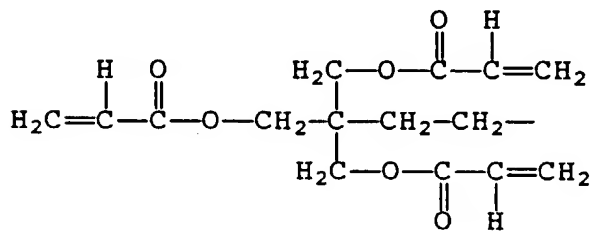
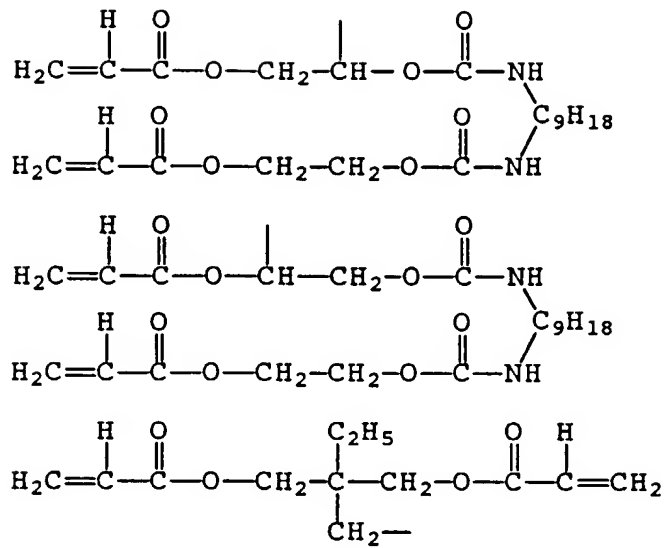


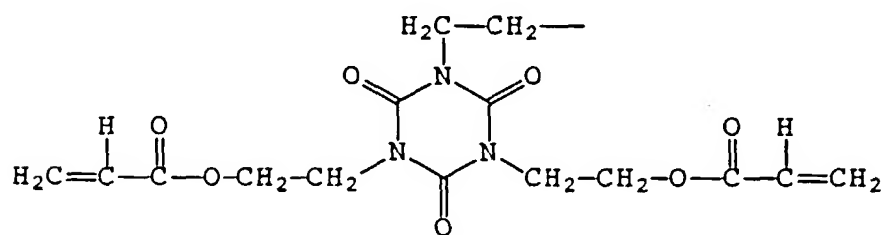
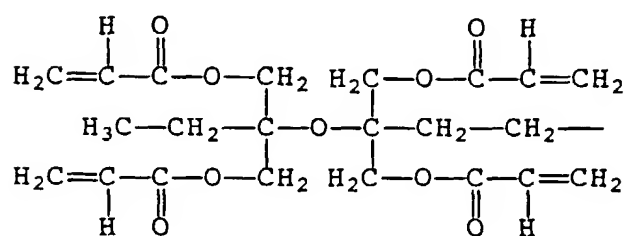
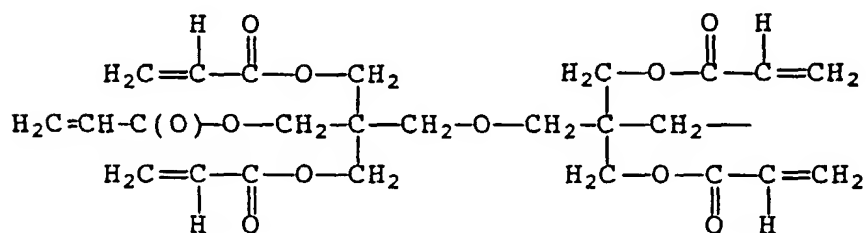
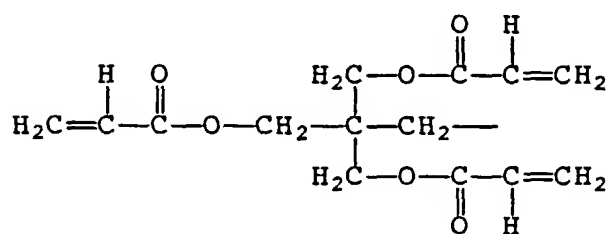
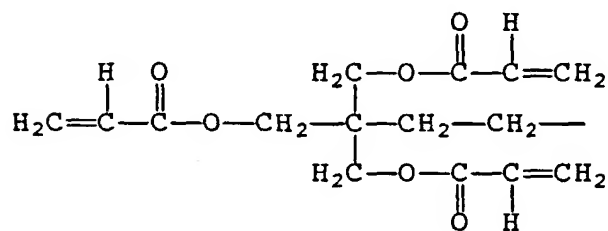
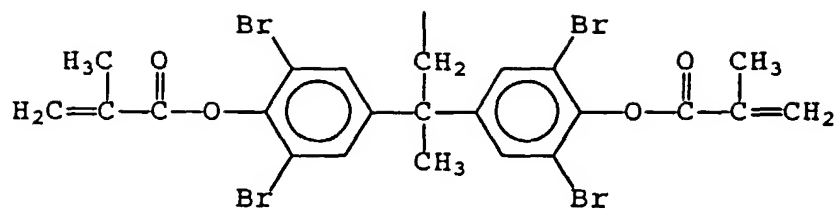
mit n und m gleich 0 bis 11 und m+n = 0 bis 11

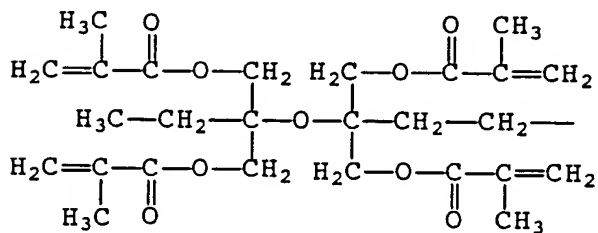
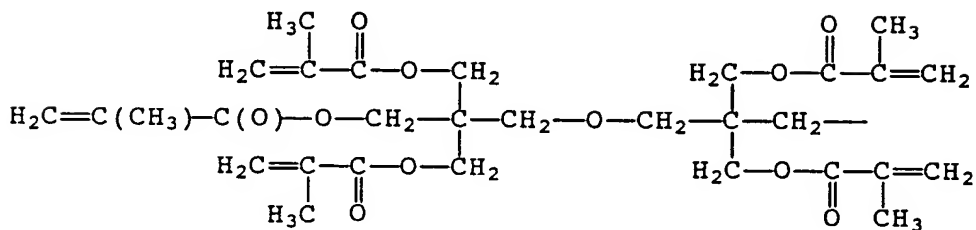
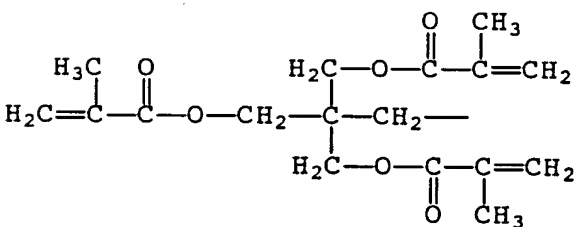
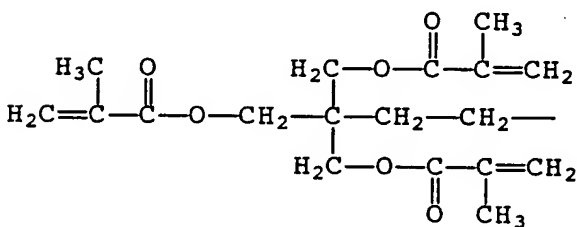
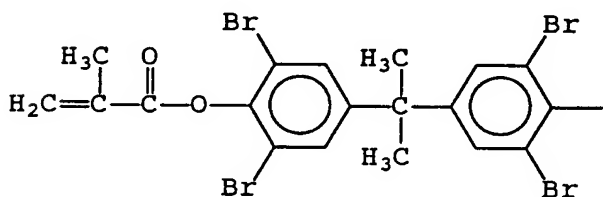
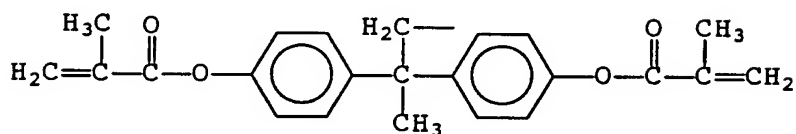
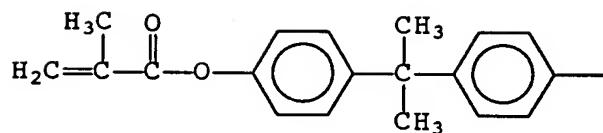


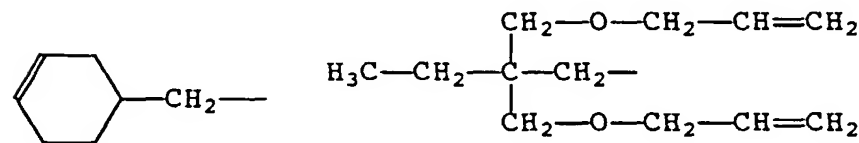
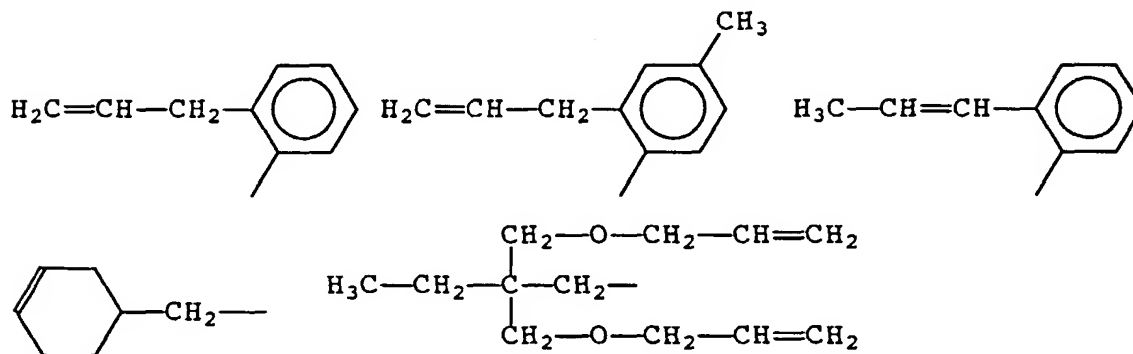
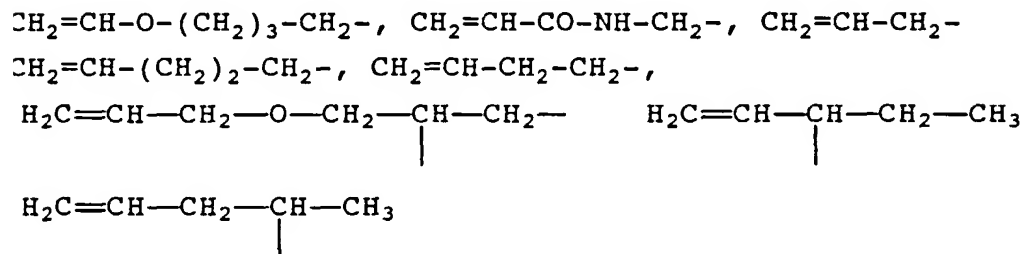
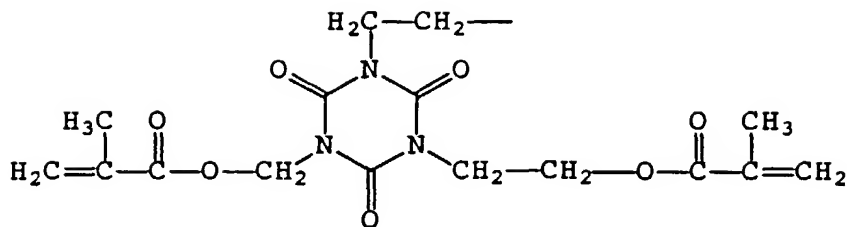
mit m = 1 - 11











Spezielle Beispiele für Silane der allgemeinen Formel IV mit Epoxidgruppen im Rest Y sind:

Glycidoxymethyltrimethoxysilan, Glycidoxymethyltriethoxysilan, 2-Glycidoxyethyltrimethoxysilan, 2-Glycidoxyethyltriethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltri(methoxyethoxy)silan, 3-Glycidoxypropyltri(acetoxy)silan, 4-Glycidoxybutyltrimethoxysilan, 4-Glycidoxybutyltriethoxysilan, Glycidoxymethyl(methyl)dimethoxysilan, Glycidoxymethyl(ethyl)dimethoxysilan, Glycidoxymethyl(phenyl)dimethoxysilan, Glycidoxymethyl(vinyl)dimethoxysilan, Glycidoxymethyl(dimethyl)methoxysilan, 2-Glycidoxyethyl(methyl)dimethoxysilan, 2-Glycidoxyethyl(ethyl)dimethoxysilan, 2-Glycidoxyethyl(dimethyl)methoxysilan, 3-Glycidoxypropyl(methyl)dimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyl(ethyl)dimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyl(dimethyl)methoxysilan, 4-Glycidoxybutyl(methyl)dimethoxysilan, 4-Glycidoxybutyl(ethyl)dimethoxysilan, 4-Glycidoxybutyl(dimethyl)methoxysilan, Bis-(glycidoxymethyl)dimethoxysilan, Bis-(glycidoxymethyl)diethoxysilan, Bis-(glycidoxyethyl)dimethoxysilan, Bis-(glycidoxyethyl)diethoxysilan, Bis(glycidoxypropyl)dimethoxysilan, Bis(glycidoxypropyl)diethoxysilan, Tris-(glycidoxymethyl)methoxysilan, Tris-(glycidoxymethyl)ethoxysilan, Tris-(glycidoxyethyl)methoxysilan, Tris-(glycidoxyethyl)ethoxysilan, Tris-(glycidoxypropyl)methoxysilan, Tris-(glycidoxypropyl)ethoxysilan, 3,4-Epoxy cyclohexylmethyltrimethoxysilan, 3,4-Epoxy cyclohexylmethyltriethoxysilan, 3,4-Epoxy cyclohexylethyltrimethoxysilan, 3,4-Epoxy cyclohexylpropyltrimethoxysilan und 3,4-Epoxy cyclohexylbutyltrimethoxysilan.

Neben den Silanen der allgemeinen Formel I und/oder IV können noch weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums oder anderer Elemente aus der Gruppe Al, Ti, Zr, B, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden entweder als solche oder bereits in vorkondensierter Form zur Herstellung der erfindungsgemäßen Antistatistikmittel herangezogen werden.

Bevorzugt ist es, wenn mindestens 30 Mol-%, insbesondere mindestens 70 Mol-% und speziell mindestens 90 Mol-%, auf Basis monomerer Verbindungen, der zur Herstellung der Kieselsäureheteropolykondensate der erfindungsgemäßen Antistatistikmittel herangezogenen Ausgangsmaterialien Silicium-Verbindungen sind.

Unter den gegebenenfalls zur Herstellung der Kieselsäureheteropolykondensate der erfindungsgemäßen Antista-

5 tikmittel verwendeten hydrolysierbaren Aluminium-Verbindungen sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel AlR°_3 aufweisen, in der die Reste R° , die gleich oder verschieden sind, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definitionen dieser Reste kann auf die Ausführungen im Zusammenhang mit den geeigneten hydrolysierbaren Silicium-Verbindungen verwiesen werden. Die

soeben genannten Gruppen können auch ganz oder teilweise durch Chelatliganden (z.B. Acetylaceton oder Acetessigsäureester, Essigsäure) ersetzt sein.

Besonders bevorzugte Aluminium-Verbindungen sind Aluminiumalkoxide und -halogenide. In diesem Zusammenhang können als konkrete Beispiele $Al(OCH_3)_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O-n-C_3H_7)_3$, $Al(O-i-C_3H_7)_3$, $Al(OC_4H_9)_3$, $Al(O-i-C_4H_9)_3$, $Al(O-s-C_4H_9)_3$, $AlCl_3$ und $AlCl(OH)_2$ genannt werden. Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z.B. Aluminiumsek-butylat und Aluminium-isopropylat, werden besonders bevorzugt.

Geeignete hydrolysierbare Titan- und Zirkonium-Verbindungen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel $M X_k R_l$, in der M Titan oder Zirkonium bedeutet, die Reste R und X gleich oder verschieden und wie im Falle der allgemeinen Formeln I und IV definiert sind. Dies gilt auch für die bevorzugten Bedeutungen. k stellt eine ganze Zahl von 1 bis 4 dar, insbesondere 2 bis 4, und l steht für 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise für 0, 1 oder 2. Besonders bevorzugt handelt es sich bei diesen Verbindungen um solche, bei denen k gleich 4 ist. Ganz besonders bevorzugt werden Zirkonium-Verbindungen der allgemeinen Formel V eingesetzt,



in der R gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl darstellt.

Wie im Falle der obigen Al-Verbindungen können auch komplexierte Ti- oder Zr-Verbindungen eingesetzt werden. Zusätzliche bevorzugte Komplexbildner sind hier Acrylsäure und Methacrylsäure.

Konkrete Beispiele für einsetzbare Zr- und Ti-Verbindungen sind $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_3H_7)_4$, $Ti(O-i-C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti(2\text{-ethylhexoxy})_4$, $ZrCl_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $Zr(O-i-C_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $Zr(2\text{-ethylhexoxy})_4$ und $ZrOCl_2$.

Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die zur Herstellung der Kieselsäureheteropolykondensate der erfindungsgemäßen Antistatistikmittel eingesetzt werden können, sind z.B. Bortrihalogenide und Borsäureester, wie z.B. BCl_3 , $B(OCH_3)_3$ und $B(OC_2H_5)_3$, Zinntetrahalogenide und Zinntetraalkoxide, wie z.B. $SnCl_4$ und $Sn(OCH_3)_4$, und Vanadylverbindungen, wie z.B. $VOCl_3$ und $VO(OCH_3)_3$.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz von von Silicium-Verbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen ist es möglich, Heteroatome in das anorganische Netzwerk einzubauen, um damit die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Antistatistikmittel den Anforderungen des Jeweiligen Anwendungsfalles anzupassen, z.B. hinsichtlich kratzfester oder optischer Eigenschaften.

Die Silane der allgemeinen Formel I und/oder IV werden entweder alleine oder zusammen mit anderen hydrolytisch kondensierbaren und gegebenenfalls polymerisierbaren Komponenten durch hydrolytische Kondensation zu Kieselsäure(hetero)polykondensaten verarbeitet. Dabei wird durch die hydrolytische Kondensation das anorganische Netzwerk aufgebaut, das durch Zusatz weiterer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen zusätzlich modifiziert werden kann. In dieses Kieselsäure(hetero)polykondensat werden dann weitere Komponenten, wie z.B. Verbindungen der Formel II oder III, durch einfaches Zumischen eingebracht. Es ist aber auch möglich, diese Komponenten bereits vor oder während der hydrolytischen Kondensation zuzusetzen.

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes, d.h. zur Herstellung des Kieselsäure(hetero)polykondensates werden die Silane der allgemeinen Formel I und/oder II, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer hydrolysierbarer Silane sowie anderer cokondensierbarer Komponenten und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit hydrolysiert und polykondensiert. Diese Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es z.B. in den Offenlegungsschriften DE 2758414, 2758415, 3011761, 3826715 und 3835968 beschrieben ist.

Die Herstellung der Kieselsäure(hetero)polykondensate der erfindungsgemäßen Antistatistikmittel kann in der auf dem Gebiet der Poly(hetero)kondensate üblichen Art und Weise erfolgen. Werden praktisch ausschließlich Silicium-Verbindungen eingesetzt, kann die hydrolytische Kondensation in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man den zu hydrolysierenden Silicium-Verbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators) und die resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (ein bis mehrere Stunden) rührt.

Bei Anwesenheit reaktiver Verbindungen des Al, Ti oder Zr, die auch in komplexierter Form vorliegen können, empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen zwischen -20 und 130°C, vorzugsweise zwischen 0 und 30 °C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die beste Art und Weise der Zugabe von Wasser vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So

kann man z.B. die gelösten Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuß an Wasser tropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten Ausgangsverbindungen zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern es mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen. Als besonders geeignet hat sich in vielen Fällen die

Eintragung der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. von Molekularsieben, und von wasserhaltigen, organischen Lösungsmitteln, z.B. von 80 %-igem Ethanol, erwiesen. Die Wasserzugabe kann aber auch über eine chemische Reaktion erfolgen, bei der Wasser im Laufe der Reaktion freigesetzt wird. Beispiele hierfür sind Veresterungen.

Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (z.B. Ethanol oder i-Propanol) auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether oder Dibutylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylether, Dimethylformamid, Amine, insbesondere Triethylamin, und deren Gemische in Frage.

Die Ausgangsverbindungen müssen nicht notwendigerweise bereits alle zu Beginn der Hydrolyse (Polykondensation) vorhanden sein, sondern in bestimmten Fällen kann es sich sogar als vorteilhaft erweisen, wenn nur ein Teil dieser Verbindungen zunächst mit Wasser in Kontakt gebracht wird und später die restlichen Verbindungen zugegeben werden.

Um insbesondere bei Verwendung von von Silicium-Verbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen Ausfällungen während der Hydrolyse und der Polykondensation so weit wie möglich zu vermeiden, kann die Wasserzugabe in mehreren Stufen, z.B. in drei Stufen, durchgeführt werden. Dabei kann in der ersten Stufe z.B. ein Zehntel bis ein Zwanzigstel der zur Hydrolyse benötigten Wassermenge zugegeben werden. Nach kurzem Rühren kann die Zugabe von einem Fünftel bis zu einem Zehntel der erforderlichen Wassermenge erfolgen und nach weiterem kurzen Rühren kann schließlich der Rest zugegeben werden.

Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder bei verringertem Druck durchgeführt werden.

Das so erhaltene Polykondensat ist lagerstabil und kann bereits als solches oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels als Antistatistikmittel verwendet werden. Es ist aber auch möglich, vor dem bestimmungsgemäßen Einsatz weitere Komponenten (z.B. Härtingsinitiatoren, Pigmente, Lösungsmittel, etc.) zuzugeben. In einigen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, in dem nach der Polykondensation erhaltenen Produkt das überschüssige Wasser und das gebildete und gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, um das Polykondensat zu stabilisieren. Zu diesem Zweck kann die Reaktionsmischung z.B. im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur (bis maximal 80 °C) so weit eingedickt werden, daß sie noch problemlos mit einem anderen Lösungsmittel aufgenommen werden kann.

In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Antistatistikmittel sind die Anionen A^{m-} der allgemeinen Formel I Halogenid-Ionen. Ganz besonders bevorzugt sind Cl^- -Ionen. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Antistatistikmittel sind die Kationen K^{n+} der allgemeinen Formel I Alkali- oder Erdalkali-Ionen.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Antistatistikmittel werden als Silane der allgemeinen Formel I, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, $Cl^- H_2C=CH-CH_2-N^+(CH_3)(CH_2CH=CH_2)-C_3H_6-Si(OCH_3)_3$, $Cl^- H_2C=C(CH_3)-CO-O-C_2H_4-N^+(CH_3)_2-C_3H_6-Si(OCH_3)_3$, $Cl^- (CH_3)_3N^+-C_3H_6-Si(OCH_3)_3$, $Cl^- C_{14}H_{29}(CH_3)_2N^+-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$, $H_2N-C_3H_6-Si(OCH_3)_3$, $Cl^- H_3N-C_3H_6-Si(OCH_3)_3$, $(CH_3)_2N^+-C_3H_6-Si(OCH_3)_3$, $Cl^- (CH_3)_2N^+-C_3H_6-Si(OCH_3)_3$, $H_2N-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$, $Cl^- H_3N^+-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$, $(HO-C_2H_4)_2N-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$ oder $Cl^- (HO-C_2H_4)_2N^+-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$ oder eine Mischung derselben eingesetzt.

Enthält das erfindungsgemäße Antistatistikmittel Verbindungen II, so können diese entweder als Amine oder als quartäre Ammonium-Verbindungen zu gesetzt werden. Werden Amine eingesetzt, so kann deren Quaternisierung durch Zugabe entsprechender Verbindungen vor, während oder nach der hydrolytischen Kondensation durchgeführt werden. Derartige Quaternisierungsagenzien sind z.B. HCl oder Alkylhalogenide. Werden Verbindungen II eingesetzt, so ist es bevorzugt, wenn diese eine oder mehrere Acrylat-, Methacrylat-, Acrylsäureamid- oder Methacrylsäureamid-Gruppen tragen. Ganz besonders bevorzugt werden folgende Verbindungen eingesetzt: $CH_2=CH-CO-O-C_2H_4-N^+(CH_3)_3 Cl^-$, $CH_2=C(CH_3)-CO-NH-C_3H_6-N(CH_3)_2$, $CH_2=CH-CO-O-C_2H_4-N(CH_3)_2$ oder $CH_2=C(CH_3)-CO-NH-C_3H_6-N^+(CH_3)_3 Cl^-$.

Das erfindungsgemäße Antistatistikmittel kann Salze substituierter oder unsubstituierter Acryl- oder Methacrylsäuren enthalten. Besonders bevorzugt sind $CH_2=CH-CO-O^-Li^+$, $CH_2=CH-CO-O^-Na^+$, $CH_2=CH-CO-O^-K^+$, $[CH_2=CH-CO-O^-]_2Ba^{2+}$ oder $[CH_2=CH-CO-O^-]_2Pb^{2+}$.

Die antistatische Wirkung der erfindungsgemäßen Antistatistikmittel kann durch die Zugabe von heteropolaren Verbindungen weiter gesteigert werden. Bevorzugt werden hierzu LiCl, LiClO₄, HCl oder H₃PO₄ verwendet, oder die folgenden Silane: $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-SO_3^-Na^+$, $(CH_3)_3Si-C \equiv C-CH_2-P^+(C_6H_5)_3 Br^-$, $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-COO^-Na^+$

oder $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}^\ominus\text{K}^\oplus$.

Durch die Zugabe von Aminoalkoholen, z. B. von $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NR-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, kann die antistatische Wirkung der erfindungsgemäßen Antistatistikmittel ebenfalls weiter gesteigert werden.

Anhand von Ausführungsbeispielen wird das erfindungsgemäße Antistatistikmittel und dessen Herstellung näher erläutert. Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

GLYMO : Glycidoxypropyltrimethoxysilan
 Mi : Methylimidazol (Hydrolysekatalysator)
 Silan GF 20 : 3-Triethoxysilylpropyl-Bernsteinsäureanhydrid
 MEMO : 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
 MAS :

Beispiel 1 :

<u>Edukte</u>	1) 0.45 Mol GLYMO (236.35 g/mol)	= 106.36 g
	2) 0.675 Mol H_2O (18.00 g/mol)	= 12.15 g
	3) 0.10125 Mol Mi (82.11 g/mol)	= 8.31 g
	4) 2-Butoxyethanol	= 45.00 g
	5) 0.225 Mol Silan GF 20 (304.40 g/mol)	= 68.49 g
	6) 0,2025 Mol HCl (32%) (36.45 g/mol)	= 23.06 g
		<u>263.37 g</u>

Syntheseablauf:

1), 2) und 3) werden zusammengewogen und 1.5 h bei ca. 20°C gerührt. Es resultiert eine klare Mischung. 4) wird zugekippt und kurz gerührt. 5) wird langsam unter Eiskühlung zugetropft und 1 h gerührt. 6) wird langsam unter Eiskühlung zugetropft. Es resultiert eine farblose, klare Mischung, die nach ca. 30 Minuten Rühren etwas dickflüssig wird. Nach einer Druckfiltration wird die Mischung 15 Minuten ins Ultraschallbad gestellt, bis sie luftfrei ist, und dann zur Beschichtung eingesetzt.

Beschichtung:

Substrat : 6 Wippen + 4 Platten
 Beschichtung : Tauchschleudern
 Vorbehandlung : Ethanol + Ultraschall + Corona
 Härtung : 2h / 130 °C
 Antistatiktest : Platten : positiv
 Wippen : positiv
 Haftung : Platten : 0 - 1
 Wippen : 5
 Optik : Platten : leichte Scheren
 Wippen : keine Schlieren - feine Partikel

Beispiel 2 :

5	<u>Edukte</u>	1) 0.45 Mol GLYMO (236.35 g/mol)	= 106.36 g
		2) 0.675 Mol H ₂ O (18.00 g/mol)	= 12.15 g
		3) 0.0675 Mol Triethanolamin (149.19 g/mol)	= 10.07 g
10		4) 2-Butoxyethanol	= 45.00 g
		5) 0.225 Mol Silan GF 20 (304.40 g/mol)	= 68.49 g
		6) 0.135 Mol LiClO ₄ (106.39 g/mol)	= 14.36 g
15		7) 0.0675 Mol HCl (32 %) (36.45 g/mol)	= 7.69 g
			<u>264.11 g</u>

Syntheseablauf :

20 1), 2) und 3) werden zusammengewogen und 3 h bei ca. 18 - 20°C gerührt. Es resultiert eine klare Mischung. 4) wird zugekippt und kurz gerührt. 5) wird langsam unter Eiskühlung zugetropft und 1 h gerührt. 6) und 7) werden zugegeben und gerührt, bis alles gelöst ist. Es resultiert eine dickflüssige Mischung. Nach einer Druckfiltration wird die Mischung 15 Minuten ins Ultraschallbad gestellt, bis sie luftfrei ist, und dann zur Beschichtung eingesetzt.

25 Beschichtung :

Substrat : 6 Wippen + 4 Platten
 Beschichtung : Tauschschleudern
 Vorbehandlung : Ethanol + Ultraschall + Corona
 30 Härting : 2h / 130 °C
 Antistatiktest : positiv
 Haftung : Platten : 0 - 1
 Wippen : 5
 Optik : leicht gelblich
 35 Platten : leichte Schlieren
 Wippen : gut

Beispiel 3 :

40

	<u>Edukte</u>	1) 0.28125 Mol GLYMO (236.35 g/mol)	= 66.47 g
		2) 0.775 Mol H ₂ O (18.00 g/mol)	= 13.95 g
45		3) 0.031 Mol Mi (82.11 g/mol)	= 2.56 g
		4) 0.2375 Mol N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N,-trimethylammoniumchlorid (50 %-ig) (257.83 g/mol)	= 122.46 g
50		5) 2-Butoxyethanol	= 28.12 g
		6) 0.140625 Mol Silan GF 20 (304.40 g/mol)	= 42.81 g
			<u>276.36 g</u>
55		7) 0.03125 Mol H ₃ PO ₄ (85%) (97.97 g/mol)	= 3.60 g

Syntheseablauf :

1), 2), 3) und 4) werden zusammengewogen und 3h bei ca. 18 - 20°C gerührt. Es resultiert eine leicht gelbe

EP 0 845 489 A2

Mischung. 5) wird zugekippt und kurz gerührt. 6) wird langsam unter Eiskühlung zugetropft und 1 h gerührt. Es resultiert eine leicht gelbe, klare Mischung. Dann wird 7) zugegeben, 15 Minuten gerührt und filtriert. Die resultierende Mischung wird für die Beschichtung eingesetzt.

5 Beschichtung A :

Substrat : 6 Wippen + 4 Platten
 Beschichtung : Tauchen
 Vorbehandlung : Ethanol + Ultraschall + Corona
 Härtung : 2h / 130°C

10 Antistatikttest :

positiv
 Haftung : 0 - 1
 Optik : gut, keine Schlieren, leicht gelblich

Beschichtung B : Es werden noch 0.015625 Mol = 1.8 g (85%) H_3PO_4 , (insgesamt = 0.046875 Mol) zugegeben (= 5.4 g H_3PO_4)

15 Substrat :

6 Wippen + 4 Platten
 Beschichtung : Tauchen
 Vorbehandlung : Ethanol + Ultraschall + Corona
 Härtung : 22h / 130 °C

20 Antistatikttest :

positiv
 Haftung : Platten : 0 - 1
 Wippen : 0 - 1, 5
 Optik : gut, leicht gelblich

Beispiel 4 :

25

30	<u>Edukte</u>	1) 0.28125 Mol GLYMO (236.35 g/mol)	= 66.47 g
		2) 0.7525 Mol H_2O (18.00 g/mol)	= 13.54 g
		3) 0.03125 Mol Mi (82.11 g/mol)	= 2.56 g
		4) 0.22187 Mol N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N,-trimethylammoniumchlorid (50 %-ig) (257.83 g/mol)	= 114.41 g
35		5) 2-Butoxyethanol	= 28.12 g
		6) 0.140625 Mol Silan GF 20 (304.40 g/mol)	= 42.80 g
			<u>267.90 g</u>
40		7) 0.03125 Mol H_3PO_4 (85%) (97.97 g/mol)	= 3.60 g

Syntheseablauf :

1), 2), 3) und 4) werden zusammengewogen und 3 h bei ca. 18 - 20°C gerührt. Es resultiert eine leicht gelbe Mischung. 5) wird zugekippt und kurz gerührt. 6) wird langsam unter Eiskühlung zugetropft und 1 h gerührt. Es resultiert eine leicht gelbe, klare Mischung. Dann wird 7) zugegeben, 15 Minuten gerührt und filtriert. Die resultierende Mischung wird für die Beschichtung eingesetzt.

Beschichtung A :

50 Substrat : 6 Wippen + 4 Platten
 Beschichtung : Tauchen
 Vorbehandlung : Ethanol + Ultraschall + Corona
 Härtung : 2 h / 130 °C

55 Antistatikttest :

positiv
 Haftung : 0 - 1
 Optik : gut, keine Schlieren

Beschichtung B : Es werden noch 0.015625 Mol = 1.8g (85%) H_3PO_4 zugegeben

Substrat : 6 Wippen + 4 Platten

EP 0 845 489 A2

Beschichtung : Tauchen
 Vorbehandlung : Ethanol + Ultraschall + Corona
 Härtung : 2 h / 130 °C
 Antistatikttest : positiv
 5 Haftung : Platten : 0 - 1
 Wippen : 5
 Optik : gut, keine Schlieren, vereinzelt Partikel

Beispiel 5 :

<u>Edukte</u>	1) 0.90 mol MEMO (248.35 g/mol)	= 223.5 g
	2) 1.35 mol H ₂ O (18.00 g/mol)	= 24.3 g
	3) 0.18 mol Zr(OPr) ₄ (74,6%) (327.58 g/mol)	= 79.04 g
	4) 0.18 mol MAS (89.09 g/mol)	= 21.30 g
	5) 0.27 mol H ₂ O (18.00 g/mol)	= 4.86 g
	6) 0.27 mol LiClO ₄ (106.39 g/mol)	= 28.71 g
		<u>388.71 g</u>

Synthesablauf :

Das Vorhydrolysat aus 1) und 2) wird über Nacht gerührt, bis es klar ist. 3) wird vorgelegt, 4) wird langsam unter Eiskühlung zugetropft, und die resultierende Mischung wird 30 Minuten gerührt. Es resultiert eine gelbe, klare Mischung. Das Vorhydrolysat aus 1) und 2) wird dazu gegeben und 30 Minuten gerührt. 5) wird langsam unter Eiskühlung zugetropft. Anschließend wird 1h bei RT gerührt. 6) wird zugewogen. Dann wird gerührt bis alles gelöst ist, unter Druck filtriert und für die Beschichtung eingesetzt.

Beschichtung :

Substrat : 6 Wippen + 4 Platten
 35 Vorbehandlung : Ethanol + Ultraschall + Corona
 Härtung : 2 h / 130 °C
 Antistatikttest : positiv
 Optik : gut, leichte, gelbe Färbung

Beispiel 6 :

<u>Edukte</u>	1) 0.90 mol MEMO (248.35 g/mol)	= 223.5 g
	2) 1.35 mol H ₂ O (18.00 g/mol)	= 24.3 g
	3) 0.18 mol Zr(OPr) ₄ (74,6%) (327.58 g/mol)	= 79.04 g
	4) 0.18 mol MAS (89.09 g/mol)	= 21.30 g
	5) 0.27 mol Ammoniumacrylat (80 %) (207.70 g/mol)	= 70.10 g
		<u>418.24 g</u>

Synthesablauf :

Das Vorhydrolysat aus 1) und 2) wird über Nacht gerührt, bis es klar ist. 3) wird vorgelegt, 4) wird langsam unter Eiskühlung zugetropft, und die resultierende Mischung wird 30 Minuten gerührt. Es resultiert eine gelbe, klare Mischung. Das Vorhydrolysat aus 1) und 2) wird dazu gegeben und 30 Minuten gerührt. 5) wird langsam unter Eiskühlung zugetropft.

lung zugetropft. Anschließend wird 1h bei RT gerührt. Dann wird unter Druck filtriert und die resultierende Mischung wird für die Beschichtung eingesetzt.

Beschichtung :

- 5 Additive : 1.5% IRG 184g = 6.27 g
 Substrat : 6 Wippen + 4 Platten
 Vorbehandlung : Ethanal + Ultraschall + Corona
 Härtung : 2 UV-Lampen $1/2$ Leistung 0.6 m/min
 Antistatikttest : positiv
 10 Optik : gut, leichte, gelbe Färbung

Die antistatische Wirkung wurde qualitativ nach folgender Methode überprüft. Nach intensivem Reiben mit einem Tuch auf der beschichteten Oberfläche wird die Oberfläche mit ca. 1 cm Abstand über feine Asche gehalten. Bei unbeschichteten Teilen und bei Beschichtungen ohne antistatische Modifikation wurden sofort Ascheteilchen von der Oberfläche angezogen. Bei allen mit dem erfindungsgemäßen Antistatikmittel beschichteten Oberflächen wurde dies nicht beobachtet.

Mit den gemäß den Beispielen 1 bis 6 erhaltenen Antistatikmitteln wurden Polycarbonatscheiben beschichtet. Anschließend wurden die Oberflächenwiderstände gemessen. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Beispiel	Widerstand bei 100 V [Ω]	Widerstand bei 1000 V [Ω]
1	10^{11}	10^{11}
2	10^{11}	10^{11}
3	10^7	10^7
4	10^7	10^7
5	10^{10}	10^{10}
6	10^{11}	10^{11}

Patentansprüche

1. Antistatikmittel mit folgenden Merkmalen:

- es enthält eines oder mehrere organisch modifizierte Kieselsäure(hetero)polykondensate;
- die Kieselsäure(hetero)polykondensate sind erhalten worden durch hydrolytische (Teil)Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels;
- 0 bis 35 Mol-% der hydrolytisch (teil)kondensierten Verbindungen, auf der Basis monomerer Verbindungen, leiten sich von Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel I ab,



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR'_2 ;
- Z = $R^2_2 N-(R^3-NR^2)_k-R^3$ -, $1/m A^{m\ominus} R^2_2 N^{\oplus}-R^3$ -, $(HO-R^3)_2 N-R^3$ -, $Cl-SO_2-R^3$ -, $(R^2O)_2 P(O)-R^3$ -, $1/m A^{m\ominus} (R^2_2 N)_2 C=S^{\oplus}-R^3$ -, $3/n K^{n\oplus} (\ominus OOC)_2 N-R^3-N(COO^{\ominus})-R^3$ -, $1/m A^{m\ominus} H_2C=C(R^2)-R^3-N^{\oplus}(R^2_2)-R^3$ - oder $1/m A^{m\ominus} H_2C=C(R^2)-CO-O-R^3-N^{\oplus}(R^2_2)-R^3$ - oder davon abgeleitete quartäre Ammoniumsalze;
- R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;
- R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

$R^2 =$ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

$R^3 =$ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Aryl;

$A^{m\ominus} =$ Anion mit der Ladungszahl m

$K^{n\oplus} =$ Kation mit der Ladungszahl n

a = 1, 2 oder 3;

b = 1, 2 oder 3;

a+b = 2, 3 oder 4;

k = 0, 1, 2 oder 3;

- es enthält, auf der Basis monomerer Verbindungen und bezogen auf das Kieselsäure(hetero)polykondensat und die Verbindungen II und III, 0 bis 30 Mol-% einer oder mehrerer Verbindungen II, die Amine und/oder quartäre Ammonium-Verbindungen darstellen, und die jeweils einen oder mehrere organische Reste mit einer oder mehreren polymerisierbaren und/oder polyaddierbaren Gruppen tragen;
- es enthält, auf der Basis monomerer Verbindungen und bezogen auf das Kieselsäure(hetero)polykondensat und die Verbindungen II und III, 0 bis 30 Mol-% einer oder mehrerer Verbindungen III, die Salze der, gegebenenfalls substituierten, Acrylsäure und/oder der, gegebenenfalls substituierten, Methacrylsäure darstellen;
- die Summe der Verbindungen I, II und III beträgt, bezogen auf das Kieselsäure(hetero)polykondensat und die Verbindungen II und III, auf der Basis monomerer Verbindungen 1 bis 30 Mol-%.

2. Antistatikmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es (teil)kondensierte Silicium-Verbindungen enthält, sie sich von einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel IV ableiten



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'_2 , mit $R' =$ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

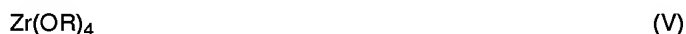
Y = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit 2 bis 50 Kohlenstoff-Atomen, der durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein kann und der mindestens eine C=C-Doppelbindung und/oder mindestens eine Epoxid-Gruppe aufweist;

a = 1, 2 oder 3;

b = 0, 1 oder 2;

c = 1, 2 oder 3, mit $a + b + c = 4$.

3. Antistatikmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es (teil)kondensierte Zirkonium-Verbindungen enthält, die sich von einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel V ableiten,



in der R gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl darstellt.

4. Antistatikmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere heteropolare Verbindungen enthält.

5. Antistatikmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es $LiCl$ und/oder $LiClO_4$ und/oder HCl und/oder H_3PO_4 enthält.

6. Antistatikmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-SO_3^-Na^+$ und/oder $(CH_3)_3Si-C \equiv C-CH_2-P^+(C_6H_5)_3Br^-$ und/oder $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-COO^-Na^+$ und/oder $(CH_3)_3Si-O^-K^+$ enthält.

7. Antistatikmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es einen oder mehrere Aminoalkohole enthält.

8. Antistatikmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen II enthält, die eine oder mehrere Acrylat-, Methacrylat-, Acrylsäureamid- oder Methacrylsäureamid-Gruppen tragen.

9. Antistatistikmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^{\ominus}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^{\ominus}$ enthält.

10. Antistatistikmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen III der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$, $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}^{\ominus}]_2\text{Ba}^{2\oplus}$ oder $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}^{\ominus}]_2\text{Pb}^{2\oplus}$ enthält.

11. Antistatistikmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I die Anionen $\text{A}^{m\ominus}$ Halogenid-Ionen und/oder die Kationen $\text{K}^{n\oplus}$ Alkali- oder Erdalkali-Ionen darstellen.

12. Antistatistikmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es (teil)kondensierte Silane enthält, die sich von $\text{Cl}^{\oplus} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^{\ominus} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^{\ominus} (\text{CH}_3)_3\text{N}^{\oplus}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^{\ominus} \text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_2\text{N}^{\oplus}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^{\ominus} \text{H}_3\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^{\oplus}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^{\ominus} (\text{CH}_3)_2\text{N}^{\oplus}\text{H}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^{\ominus} \text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ oder $\text{Cl}^{\ominus} (\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}^{\oplus}\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ oder Mischungen derselben ableiten.

13. Verfahren zur Herstellung eines Antistatistikmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleitete Vorkondensate durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels einer hydrolytischen (Teil)Kondensation unterzieht, daß 0 bis 35 Mol-% der hydrolytisch (teil)kondensierten Verbindungen, auf der Basis monomerer Verbindungen, sich von Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel I ableiten,



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR'_2 ,
 Z = $\text{R}^2_2 \text{N}-(\text{R}^3-\text{NR}^2_2)_k-\text{R}^3$, $1/m \text{A}^{m\ominus} \text{R}^2_2 \text{N}^{\oplus}-\text{R}^3$, $(\text{HO}-\text{R}^3)_2 \text{N}-\text{R}^3$, $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{R}^3$, $(\text{R}^2\text{O})_2 \text{P}(\text{O})-\text{R}^3$, $1/m \text{A}^{m\ominus} (\text{R}^2_2\text{N})_2 \text{C}=\text{S}^{\oplus}-\text{R}^3$, $3/n \text{K}^{n\oplus} (\text{OOC})_2 \text{N}-\text{R}^3-\text{N}(\text{COO}^{\ominus})-\text{R}^3$, $1/m \text{A}^{m\ominus} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)-\text{R}^3-\text{N}^{\oplus}(\text{R}^2_2)-\text{R}^3$ oder $1/m \text{A}^{m\ominus} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^3-\text{N}^{\oplus}(\text{R}^2_2)-\text{R}^3$ oder davon abgeleitete quartäre Ammoniumsalze;
 R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
 R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
 R² = Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
 R³ = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
 A^{m⊖} = Anion mit der Ladungszahl m
 K^{n⊕} = Kation mit der Ladungszahl n
 a = 1, 2 oder 3,
 b = 1, 2 oder 3,
 a+b = 2, 3 oder 4,
 k = 0, 1, 2 oder 3,

daß man vor, während oder nach der hydrolytischen Kondensation, auf der Basis monomerer Verbindungen und bezogen auf das Kieselsäure(hetero)polykondensat und auf die Verbindungen II und III, 0 bis 30 Mol-% einer oder mehrerer Verbindungen II zusetzt, die Amine und/oder quartäre Ammonium-Verbindungen darstellen und die jeweils einen oder mehrere organische Reste mit einer oder mehreren polymerisierbaren und/oder polyaddierbaren Gruppen tragen, daß man vor, während oder nach der hydrolytischen Kondensation, auf der Basis monomerer Verbindungen und bezogen auf das Kieselsäure(hetero)polykondensat und auf die Verbindungen II und III, 0 bis 30 Mol-% einer oder mehrerer Verbindungen III zusetzt, die Salze der, gegebenenfalls substituierten, Acrylsäure und/oder der, gegebenenfalls substituierten, Methacrylsäure darstellen, daß die Summe der Verbindungen I, II und III, auf der Basis monomerer Verbindungen und bezogen auf das Kieselsäure(hetero)polykondensat und auf die Verbindungen II und III, 1 bis 30 Mol-% beträgt, daß man gegebenenfalls flüchtige Bestandteile entfernt und/oder gegebenenfalls mit Lösungsmittel verdünnt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel IV,



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

- R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
 X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'_2 , mit $R' =$ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
 Y = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit 2 bis 50 Kohlenstoff-Atomen, der durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein kann und der mindestens eine C=C-Doppelbindung und/oder mindestens eine Epoxid-Gruppe aufweist,
 a = 1, 2 oder 3,
 b = 0, 1 oder 2,
 c = 1, 2 oder 3, mit $a + b + c = 4$,

und/oder davon abgeleitete Vorkondensate einsetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere Zirkonium-Verbindungen der allgemeinen Formel V,



in der R gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl darstellt, und/oder davon abgeleitete Vorkondensate einsetzt.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der hydrolytischen Kondensation eine oder mehrere heteropolare Verbindungen zusetzt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der hydrolytischen Kondensation $LiCl$ und/oder $LiClO_4$ und/oder HCl und/oder H_3PO_4 zusetzt.

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der hydrolytischen Kondensation $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-SO_3^-Na^+$ und/oder $(CH_3)_3Si-C\equiv C-CH_2-P^+(C_6H_5)_3Br^-$ und/oder $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-COO^-Na^+$ und/oder $(CH_3)_3Si-O^-K^+$ zusetzt.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der hydrolytischen Kondensation einen oder mehrere Aminoalkohole zusetzt.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der hydrolytischen Kondensation eine oder mehrere Verbindungen II zusetzt, die eine oder mehrere Acrylat-, Methacrylat-, Acrylsäureamid- oder Methacrylsäureamid-Gruppen tragen.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der hydrolytischen Kondensation $CH_2=CH-CO-O-C_2H_4-N(CH_3)_2$, $CH_2=CH-CO-O-C_2H_4-N^+(CH_3)_3 Cl^-$, $CH_2-C(CH_3)-CO-NH-C_3H_6-N(CH_3)_2$ oder $CH_2=C(CH_3)-CO-NH-C_3H_6-N^+(CH_3)_3 Cl^-$ oder eine Mischung derselben zusetzt.

22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der hydrolytischen Kondensation als Verbindung(en) der Formel III $CH_2=CH-CO-O^-Li^+$, $CH_2=CH-CO-O^-Na^+$, $CH_2=CH-CO-O^-K^+$, $[CH_2=CH-CO-O^-]_2Ba^{2+}$ oder $[CH_2=CH-CO-O^-]_2Pb^{2+}$ oder eine Mischung derselben zusetzt.

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel I einsetzt, in der die Anionen A^{m-} Halogenid-Ionen und/oder die Kationen K^{n+} Alkali- oder Erdalkali-Ionen darstellen.

24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindun-

gen der Formel I $\text{Cl}^\ominus \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^\ominus \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_2-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^\ominus (\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^\ominus \text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_2\text{N}^\oplus-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^\ominus \text{H}_3\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^\oplus-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^\ominus (\text{CH}_3)_2\text{N}^\oplus\text{H}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^\ominus \text{H}_3\text{N}^\oplus-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ oder $\text{Cl}^\ominus (\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}^\oplus\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ oder eine Mischung derselben einsetzt, gegebenenfalls in vorkondensierter Form.

25. Verwendung des Antistatistikmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von antistatischen Beschichtungen.

DERWENT- ACC- NO: 1998-288714**DERWENT- WEEK:** 200822*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Antistatic suitable for universal application to plastics is organically modified silicic acid (hetero) polycondensate obtained by hydrolytic condensation of silicon compound and additives

INVENTOR: AMBERG-SCHWAB S; ROSE K

PATENT- ASSIGNEE: FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN[FRAU] ,
FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN EV[FRAU]

PRIORITY- DATA: 1996DE-1049183 (November 27, 1996) ,
1997EP-119383 (November 6, 1997)

PATENT- FAMILY:

PUB- NO	PUB- DATE	LANGUAGE
EP 845489 A2	June 3, 1998	DE
DE 19649183 A1	June 4, 1998	DE
NO 9705406 A	May 28, 1998	NO
NO 311728 B1	January 14, 2002	NO
EP 845489 B1	October 3, 2007	DE
DE 59712886 G	November 15, 2007	DE
ES 2293654 T3	March 16, 2008	ES

DESIGNATED- STATES: AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR
 IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO
 SE SI AT BE CH DE ES FI FR LI NL
 SE

APPLICATION- DATA:

PUB- NO	APPL- DESCRIP TOR	APPL- NO	APPL- DATE
EP 845489A2	N/ A	1997EP- 119383	November 6, 1997
DE 19649183A1	N/ A	1996DE- 1049183	November 27, 1996
DE 59712886G	N/ A	1997DE- 512886	November 6, 1997
EP 845489B1	N/ A	1997EP- 119383	November 6, 1997
NO 9705406A	N/ A	1997NO- 005406	November 25, 1997
NO 311728B1	Previous Publ	1997NO- 005406	November 25, 1997

INT- CL- CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CI PP	C08G77/ 22 20060101
CI PP	C08G77/ 22 20060101
CI PS	C08G77/ 22 20060101
CI PS	C08G77/ 48 20060101
CI PS	C09D183/ 07 20060101
CI PS	C09D183/ 08 20060101
CI PS	C09D183/ 08 20060101

CI PS	C09D183/ 08 20060101
CI PS	C09D183/ 14 20060101
CI PS	C09K3/ 16 20060101

ABSTRACTED- PUB- NO: EP 845489 A2

BASIC ABSTRACT:

Antistatic contains organically modified silicic acid (hetero) polycondensate(s), obtained by hydrolytic (partial) condensation of silicon compound(s) undergoing hydrolytic condensation and optionally other elements of boron, aluminium, phosphorus, tin, lead, transition metals, lanthanides and actinides and/or precondensates derived from these compounds by the action of water or moisture, optionally in the presence of a catalyst or solvent.

0-35 Mole-% is derived from Si compounds of formula (I).

The antistatic contains 0-30 mole-% amine and/or quaternary ammonium compound(s), which contain organic group(s) with group(s) capable of polymerisation and/or polyaddition, and 0-30 mole-% salt(s) of optionally substituted (meth)acrylic acid, the total amount of (I), compounds and salts with respect to the condensate being 1-30 mole-%:

$ZaSiXbR(4-a-b)$ (I)

X = hydrogen, halogen, hydroxyl, optionally substituted alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl or an amino group NR_2 ;

Z = $R_2N-(R_3-NR_2)_k-R_3-$, $1/m Am-R_2N^+-R_3-$, $(HO-R_3)_2N-R_3$, $Cl-SO_2-R_3-$, $(R_2O)_2P(O)-R_3$, $1/m Am-(R_2N)_2C=S^+-R_3-$, $3/n Kn+(-OOC)_2N-R_3-N(COO^-)-R_3-$, $1/m Am-H_2C=C(R_2)-R_3-N^+(R_2)-R_3-$ or $1/m Am-H_2C=C(R_2)-CO-O-R_3-N^+(R_2)-R_3-$ or a quaternary

ammonium salt derived from one of these;

R = optionally substituted alk(en)yl, (alkyl)aryl or arylalkyl;

R' = H, alkyl or aryl;

R₂ = H, optionally substituted alk(en)yl, (alkyl)aryl or arylalkyl;

R₃ = optionally substituted alk(en)ylene or arylene;

Am⁻ = an anion with charge m;

Kn⁺ = a cation with charge n;

a, b = 1, 2 or 3;

a+b = 2, 3 or 4; and

k = 0, 1, 2 or 3.

USE - Used for producing antistatic coatings (claimed), and useful for a wide range of plastics.

ADVANTAGE - Unlike existing antistatics, these materials are useful universally applicable on plastics. They give a long-lasting, scratch-proof antistatic finish, adhere well and are not toxic. Production and application of the antistatic is easy and cost-effective.

TITLE- TERMS: ANTI STATI C SUI T UNI VERSAL APPL Y
PLASTI CS ORGANI C MODI FI ED SI LI CI C
ACI D HETERO POLYCONDENSATI ON
OBTAIN HYDROLYSI S CONDENSATI ON
SI LI CON COMPOUND ADDI TI VE

DERWENT- CLASS: A14 A26 A82 G02

CPI - CODES: A04-A03; A06-A00E1; A08-S04; A12-B01C; G02-A05;

**ENHANCED- POLYMER-
INDEXING:**

Polymer Index [1.1] 018 ;
P0862 P0839 F41 F44 D01
D63; S9999 S1434;

Polymer Index [1.2] 018 ;
ND00; ND03; K9574
K9483; K9687 K9676;
K9698 K9676; Q9999
Q7818* R;

Polymer Index [1.3] 018 ;
N9999 N7090 N7034
N7023; N9999 N7147
N7034 N7023; B9999
B5447 B5414 B5403
B5276;

Polymer Index [1.4] 018 ;
D01 D11 D10 D61* R D85
F62 F86 Na 1A; A999
A602 A566; A999 A759;

Polymer Index [2.1] 018 ;
D11 D10 D58 D87 F08 F07
F89 F41 G0340* R G0339
G0260 G0022 D01 D12
D26 D51 D53 D63
G0384* R; L9999 L2573
L2506; L9999 L2528
L2506; H0000; H0011* R;
P0088;

Polymer Index [2.2] 018 ;

G0453* R G0260 G0022
D01 D12 D10 D26 D51 D53
F70 F93; L9999 L2573
L2506; L9999 L2528
L2506; H0000; H0011* R;
P0088;

Polymer Index [2.3] 018 ;
G0282* R G0271 G0260
G0022 D01 D12 D10 D26
D51 D53 D58 D83 F36
F35 D61* R Li 1A Na K* ;
L9999 L2573 L2506;
L9999 L2528 L2506;
H0000; H0011* R; P0088;

Polymer Index [2.4] 018 ;
G0964 G0817 D01 D51
D54 D26 D12 D10 D57
D61* R D86 Ba 2A Pb 4A;
L9999 L2573 L2506;
L9999 L2528 L2506;
H0000; H0011* R;

Polymer Index [2.5] 018 ;
N9999 N7147 N7034
N7023; Q9999 Q7114* R;
B9999 B3305 B3292
B3190; B9999 B3816
B3747; K9712 K9676;

Polymer Index [2.6] 018 ;
ND00; ND03; K9574
K9483; K9687 K9676;
K9698 K9676; Q9999
Q7818* R;

Polymer Index [2.7] 018 ;
C999 C102 C000; C999
C293;

Polymer Index [3.1] 018 ;
G2277* R G2266 D01 Si
4A D11 D10 D12 D18* R
D53 D51 D54 D55 D57
D58 D61* R D63 F07* R
F16 F34 F41* R F61 F53
F67 F77 F81 F83 F84 F85
F86 F87 7A* R; L9999
L2528 L2506; L9999
L2313; L9999 L2573
L2506; H0000; H0011* R;
L9999 L2813;

Polymer Index [3.2] 018 ;
G2277* R G2266 D01 Si
4A D11 D10 D12 D18* R
D53 D51 D54 D55 D57
D58 D61* R D63 F07* R
F16 F34 F41* R F61 F53
F67 F77 F81 F83 F84 F85
F86 F87 7A* R; G2277* R
G2266 D01 Si 4A D11 D10
D12 D18* R D51* R D57
D63 F00 F07* R F34
F41* R F47 F81 F83 F84
F85 F86 F87 7A* R; G2813
D01 D11 D10 D23 D22 D31
D42 D50 D73 D89 F47
F34 F86 F87 R05222
30044; G2288 G2277
G2266 D01 Si 4A D11 D10
D12 D61* R D69 D93 F16
F86 F87 Cl 7A D27;

L9999 L2528 L2506;
L9999 L2313; L9999
L2573 L2506; H0000;
H0011* R; L9999 L2813;

Polymer Index [3.3] 018 ;
G2324 D01 D11 D10 D18* R
D51* R O* 6A Zr 4B Tr;
L9999 L2573 L2506;
L9999 L2528 L2506;
H0000; H0011* R; P1854;
L9999 L2813;

Polymer Index [3.4] 018 ;
N9999 N7147 N7034
N7023; Q9999 Q7114* R;
B9999 B3305 B3292
B3190; B9999 B3816
B3747; K9712 K9676;

Polymer Index [3.5] 018 ;
ND00; ND03; K9574
K9483; K9687 K9676;
K9698 K9676; Q9999
Q7818* R;

Polymer Index [3.6] 018 ;
D01 D11 D10 D23 D22 D31
D45 D51 D53 D59 D75
D84 F17 R05263 10130;
C999 C102 C000; C999
C306;

SECONDARY- ACC- NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1998-089476